

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-263981

⑬ Int. Cl.  
 C 23 C 14/24  
 C 08 G 77/06

識別記号  
 N U B

厅内整理番号  
 8520-4K  
 6609-4J  
 7376-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)10月26日  
 H 01 L 21/30 301 R※  
 審査請求 有 請求項の数 18 (全6頁)

⑮ 発明の名称 被膜形成方法

⑯ 特 願 平2-32615  
 ⑰ 出 願 平2(1990)2月15日

優先権主張 ⑯ 1989年2月15日 ⑰ 米国(US)⑯ 311326

⑱ 発明者 デヴィド・マーク・ド アメリカ合衆国ヴァーモント州エセツクス・ジャンクション、カスカード・ストリート26番地  
 ブズンスキイ

⑲ 発明者 マーク・チャールズ・ ハーケイ アメリカ合衆国ヴァーモント州ミルトン、ジャクソン・ロード12番地

⑳ 出願人 インターナショナル・ ビジネス・マシーンズ・コーポレーション アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク(番地なし)

㉑ 代理人 弁理士 頃宮 孝一 外1名  
 最終頁に続く

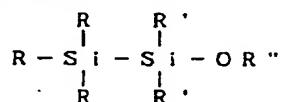
明細書

1. 発明の名称 被膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 重合可能なシランモノマーの蒸気に基板をさらし、ポリシラン組成からなる被膜を上記基板上に析出させる被膜形成方法。

2. 上記重合可能なシランモノマーが、次式を有する請求項1記載の方法。



ここでRは、H; C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキシリル基; アリール基; 又はアミノ基

R'は、H; C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、

アルコキシ又はアルキシリル基; アリール基; アミノ基; ハロ; 又はメチルハロ

R''は、H; C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニ

ル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキシリル基; アリール基; 又はアミノ基。

3. 上記R、R'、R''が、

Rは、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキル基

R'は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、トリメチルシリル基、アリール基、フルオロ又はメチルフロオロ

R''は、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキル基

である請求項2記載の方法。

4. 上記重合可能なシランモノマーをベンタメチルメトキシジシランとする請求項3記載の方法。

5. 上記基板は、シリコン塗布した酸化シリコン又はシリコンを用いる請求項1記載の方法。

6. 温度は約200～約650℃の範囲で、圧力は約500torr～約100torrの範囲で約1～約2

0分間程度、上記重合可能なシランモノマーを加熱する請求項1記載の方法。

7. 上記温度を約500～約600℃で、上記圧力を約2～約5torrとした請求項6記載の方法。

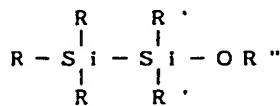
8. 次の工程からなる基板上への像形成方法。

a) 重合可能なシランモノマーの蒸気に上記基板をさらし、ポリシラン組成からなる被膜を上記基板上に析出させる。

b) 前もって決められたパターンに上記被膜を照射露光する。

c) 上記被膜の照射露光部分を除去する。

9. 上記重合可能なシランモノマーが、次式を有する請求項8記載の方法。



ここでRは、H: C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；又はアミノ基

R'は、H: C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；アミノ基；ハロ；又はメチルハロ

R''は、H: C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；又はアミノ基。

リル基；アリール基；又はアミノ基。

10. 上記R、R'、R''が、

Rは、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキル基

R'は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、トリメチルシリル基、アリール基、フルオロ又はメチルフロオロ

R''は、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキル基

である請求項9記載の方法。

11. 上記重合可能なシランモノマーをベンタメチルメトキシジシランとする請求項10記載の方法。

12. 上記基板は、シリコン塗布した酸化シリコン又はシリコンを用いる請求項8記載の方法。

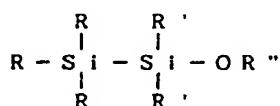
13. 温度は約200～約600℃の範囲で、圧力は約50 torr～約100 torrの範囲で約1～約20分間程度、上記重合可能なシランモノマーを加熱する請求項8記載の方法。

14. 上記温度を約500～約600℃で、上記圧力を約2～約5 torrとした請求項13記載の方法。

15. 次の工程からなる基板上への像形成方法。

a) 重合可能なシランモノマーの蒸気に上記基板をさらし、それを約500～約600℃の温度で、圧力を約2～約5 torrとして加熱し、ポリシラン組成からなる被膜を上記基板上に析出させる。

上記重合可能なシランモノマーは次式を有する。



ここでRは、H: C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；又はアミノ基

R'は、H: C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；アミノ基；ハロ；又はメチルハロ

R''は、H: C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、アル

ケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；又はアミノ基。

b) 前もって決められたパターンに、上記被膜を照射露光する。

c) 上記被膜の照射露光部分を除去する。

16. 上記R、R'、R''が、

Rは、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキル基

R'は、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、トリメチルシリル基、アリール基、フルオロ又はメチルフロオロ

R''は、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキル基

である請求項15記載の方法。

17. 上記被膜を約240～約260nmの波長域を持つ照射で露光する請求項16記載の方法。

18. 上記重合可能なシランモノマーをベンタメチルメトキシジシランとし、上記基板はシリコン塗布した酸化シリコン又はシリコンを用いる請求項17記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、基板上に気相析出によって被膜を形成する方法に関するものであり、リソグラフィ工程で使われる被膜に適する。

## 【従来の技術】

半導体製造分野において、一般的にポジ型フォトレジストとしてポリシランが用いられることがよく知られている。例えば、米国特許第4, 587, 205号や、米国特許第4, 588, 801号、さらにWest, R.、"ポリシラン高分子とその技術応用 (Polysilane High Polymers and Their Technological Applications)、"Actual. Chim., (3), 64-70 (1986)、参照。

このようなポリシラン組成の調整方法は、多く存在している。たとえば、米国特許4, 578, 495号では、不活性雰囲気下で少なくとも1つのジシランを、塩のM<sup>+</sup>陽イオンと結合してキレート環を作る化合物や、M<sup>+</sup>A<sup>-</sup>や、イオンの無機塩を含む触媒系と接触させることによってポリシ

に溶液をろ過し不純物を取り除き、基板にスピン塗布される。この手法は、多くのポリシランを用いることはできない。なぜなら、一般的に使われる溶剤に簡単には溶けないからである。もう1つの欠点は、スピン塗布すると、基板上に水平と垂直どちらの表面にも均一に塗布できないことである。

後者の問題を解決するために、二層又はそれ以上塗布するなどのフォトレジストのより均一な被膜を得る努力がなされた。しかし、この方法は、2回又はそれ以上の現像工程を必要とし、結局全工程の複雑性とコストの増加につながる。

また別の方法では、被膜膜厚を厚くすることを試みている。米国特許第4, 675, 273号では、フォトレジストを基板上に気相析出で形成している。しかしながら実用上では、適当な活性剤を用いて基板表面を処理する必要がある。さらに、シアノアクリレートモノマーを使用しているが、他のどんなモノマーも十分採用可能であるということは記載されていない。また、米国特許第4,

ランを調整する。また、米国特許第4, 667, 046号を参照すると、他のポリシラン製造方法を提案している。その特許の中で、少なくとも1つのアルコラート、MOR (ここでMはアルカリ金属、Rは選択一価炭化水素ラジカル) 存在下で、少なくとも1つのメトキシを含むジシランを、Si-Hを含むシランと反応させている。さらに、米国特許第4, 298, 558号では、無水状態で選択ポリシランをカルビノール、アルコラート及びオルト磷酸エステルから選択した試薬と反応させ、ポリシラン組成を調整している。

さらに、ポリシラン調整の別の手法が、米国特許第3, 399, 223号に記述されている。この方法は中性の条件で、165~350℃の温度で選択ポリシランを加熱し、Si-Si結合とSi-O-R結合の間の再配置を果たしている。

## 【発明が解決しようとする課題】

フォトレジストとしてのポリシランの使用に際して、一般的に、はじめ上述のような方法で所望のポリシランを調整し、適当な溶剤に溶かす。次

781, 942号を参照すると、シロキサン高分子の保護層を基板表面に析出させている。この工程によると、放射線存在下で選択モノマー前駆体を、選択酸素含有前駆体と反応させ、シロキサン高分子を基板上に形成させる。

このように、スピン塗布の欠点を解決し、基板上に水平と垂直どちらの表面にもより均一な膜厚を形成でき、そしてスピン塗布とかぎらす様々なポリシランの析出に使用できるような、ポリシラン物質の被膜析出方法がこの技術分野では必要とされている。

## 【課題を解決するための手段】

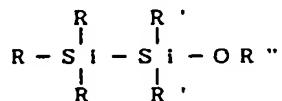
本発明に従つて、基板上にポリシラン組成からなる被膜を形成する、新しい方法が見出された。本発明に従つて、基板が重合可能なシランモノマーの蒸気にさらされ、その雰囲気下でポリシリコン組成からなる被膜を基板上に析出させる。次に、被膜はあらかじめ決められたパターンに照射露光され、その被膜の照射露光部が除去される。この方法は、シリコンウエーハ上の半導体デバイスの

製造において、特に役立つ。

本発明では、ポジ型のフォトトレジストとして使用する被膜を、基板上に直接形成するので、はじめの高分子調整、溶剤への溶解、精製という扱いにくい工程を省略する。さらにポリシラン組成からなる被膜を基板上に形成できるので、従来のスピニ塗布法を用いて得られるものと比べると、水平と垂直どちらの表面にも、比較的均一な膜厚を有する。そして、一般的に使用される溶剤に簡単に溶けないような、スピニ塗布では用いることのできない様々なポリシラン組成を、析出できる。

#### 【実施例】

本発明の工程によれば、基板を重合可能なシラン単量体（モノマー）の蒸気にさらす。シランモノマーは、以下の式をもつようなものが望ましい。



ここでRは、H : C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキ

ルシリル基；アリール基；又はアミノ基

R'は、H : C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；アミノ基；ハロ；又はメチルハロ

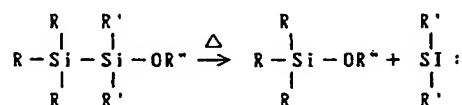
R"は、H : C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ又はアルキルシリル基；アリール基；又はアミノ基。

本発明に使用するシランモノマーは、上式のRがC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基、R'がC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基、トリメチルシリル基、アリール基、フルオロ又はメチルフルオロ、R"はC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>アルキル基がより好ましい。特に望ましい本発明の具体例では、ペンタメチルメトキシジシランを採用する。

代表的には、使用する基板はシリコン塗布した酸化シリコン又はシリコンである。しかし、もし他の基板の使用が必要ならば、本方法は応用可能である。

本発明工程を実施する際、シランモノマーは適

当な温度まで加熱され、基板上にポリシランを析出させるために蒸気の十分な濃度を得る。ポリシラン生成の一般的反応は、以下のように図示される。



2つのラジカルが重合し、[Si(R')<sub>2</sub>]<sub>n</sub>を生成する。ここでnは、約2～1000の範囲にある整数で、一般的に開始物質の本質や反応条件、その他によって決まる。

実際の反応条件、たとえば温度や圧力や時間は、広範囲に変化し、一般的にはシランモノマーや使用する精密機器にもよる。それは、この技術分野の当業者には周知の他のファクターと同じである。しかし一般的には、温度は約200～約650℃の範囲で、圧力は約50 torr～約100 torrの範囲で約1～約20分程度というのが代表的である。約500～約600℃の反応温度、約2～約5 torrの圧力が好ましい。

反応は、溶剤が存在してもしなくても起こる。存在しない場合、シランモノマー（又はモノマーの混合物）は、溶剤として作用する。溶剤を使用する場合、シランモノマーを溶かすような、シランモノマーに関して化学的に不活性であるものを選択しなくてはならない。

得られる被膜の性質を変えるために、重合前に様々な他の物質をシランモノマーに加える。たとえば、架橋剤、分子量調整のための連鎖停止剤、特性を変化させるための他のコモノマー等を使用するということは、この技術分野の当業者には明らかである。

本発明によつて形成された被膜は、一般的に約0.1～約1μmの膜厚をもつ。これは、使用するモノマーの本質や反応条件による。

基板上に像を形成するために、被膜はあらかじめ決められたパターンに照射露光される。たとえば紫外線や電離放射線（X線、ガンマ線等）、荷電粒子ビーム（電子ビーム等）を用いる。直接描画又はフォトマスク手法のどちらでも適宜使用で

きる。できれば、被膜はマスクを通して紫外線照射される。最も望ましいのは約240～260nmの波長域の紫外線である。露光後、照射された被膜の一部は除去される。イソブロビルアルコールといった従来の現像液が、この時使用可能である。被膜の露光部除去で、基板上に前もってきめられたパターンの重合被膜が形成される。

このようにして本発明の工程に従って、気相中、基板上に直接ポリシラン組成の被膜が形成された。

その被膜は、基板上に水平と垂直どちらの表面にも比較的均一に固着された。そして、ポジ型として働くフォトレジストとして効果的に作用し、基板上に所望の像を形成した。

次に、本発明を証明する例を記述する。Petrarc h社製ベンタメチルメトキシジシラン(98%純度)のサンプル1.5mlを、真空多岐管に付けた20mlガラスアンプルに入れた。多岐管は、3つの部分つまり試薬容器、石英炉管、析出チャンバーからなっていた。炉管は、直径2cm、長さ25cmであった。析出チャンバーは、直径15cm、長さ約4

0cmであった。炉管とは反対側の析出チャンバーにシリコンウェーハを置いた。炉を600℃まで加熱し、試薬アンプルを95℃に加熱した。装置を真空にし、真空ポンプのバルブを閉じたら、試薬を導入した。系内圧を1～2分間数Torr上げ、反応が進行したので1torr以下に下げた。析出チャンバーからウェーハを取り出すと、直径約40nmの円形被膜が観察された。被膜は、中央部で厚かった。以下の測定結果が得られた。

照射位置 (mm)	被膜厚 (Å)
0	4311
3	4137
6	3501
15	1761
20	1081

紫外分光特性は、200～270nmの波長域において被膜の吸光度を示し、300nm以上では若干の吸光度しかなかった。このため、サンプルは石英ウェーハ上への析出によって調整された。

被膜サンプルは、240nm～260nmにおいて

近接焼付け機で露光された。それぞれのウェーハへの0～240mJ/cm<sup>2</sup>の露光を生じさせるために、可変透過率マスクを使用した。そのマスクは、1.0～2.0μm間の一連の等しいライン/スペースパターンを有していた。70～80mJ/cm<sup>2</sup>の露光量が最適であった。ポジ色調の像を、イソブロビルアルコールを用いて現像し、30秒リンスした。

#### 【効果】

本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を有する。

本発明では、ポジ型のフォトレジストとして使用する被膜を、基板上に直接形成するので、はじめの高分子調整、溶剤への溶解、精製という扱いにくい工程を省く。さらに、ポリシラン組成からなる被膜を基板上に形成できるので、従来のスピニ塗布法を用いて得られるものと比べると、水平と垂直どちらの表面にも、比較的均一な膜厚を有する。そして、一般的に使用される溶剤に簡単に溶けないような、スピニ塗布では用いることのできないポリシラン組成を、析出できる。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
代理人 井理士 順 宮 孝一  
(外1名)

第1頁の続き

⑥Int.Cl. 3	識別記号	府内整理番号
G 03 F 7/075		7124-2H
H 01 L 21/027		
21/312	D	6810-5F
⑦発明者	ステイブン・ジョン・ ホルメス	アメリカ合衆国ヴァーモント州バーリントン、モース・ブ レス117番地
⑦発明者	デヴィド・ヴァツラー フ・ホーラツク	アメリカ合衆国ヴァーモント州エセツクス・ジヤンクショ ン、ブライア・レーン47番地